

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/022766 A1

(51) Internationale Patentklassifikation?: C03C 3/253,
3/068

(DE). SPRENGARD, Rüdiger [DE/DE]; Georg-Büchner-Strasse 16, 55129 Mainz (DE). PEUCHERT, Ulrich [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Strasse 16, 55294 Bodenheim (DE). LETZ, Martin [DE/DE]; Akazienstrasse 48, 55270 Klein-Winternheim (DE). HAYDEN, Joseph, S. [US/US]; 107 Fox Run Circle, Clarks Summit, PA 18411 (US). PU-CILOWSKI, Sally [US/US]; 468 Walnut Street, Luzerne, PA 18709 (US).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10059

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. September 2002 (07.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 44 474.5 10. September 2001 (10.09.2001) DE
60/317,973 10. September 2001 (10.09.2001) US
101 44 475.3 10. September 2001 (10.09.2001) DE
102 07 583.2 22. Februar 2002 (22.02.2002) DE
102 11 247.9 13. März 2002 (13.03.2002) DE

(74) Gemeinsamer Vertreter: SCHOTT GLAS; Hattenbergstr. 10, 55122 Mainz (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AT, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von AU, GB, IE, IL, IN, JP, KP, KR, NZ, SG, US, VC, ZA): SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstr. 10, 55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, IE, IL, IN, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, NZ, SD, SG, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VC, VN, ZA, ZM, ZW): CARL-ZEISS-STIFTUNG trading as SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergerstrasse 10, 55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, SD, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZM, ZW): CARL-ZEISS-STIFTUNG [DE/DE]; 89518 Heidenheim an der Brenz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHREDER, Bianca [DE/DE]; Elsheimer Str. 1, 60322 Frankfurt

Erklärung gemäß Regel 4.17:
— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BISMUTH OXIDE GLASSES CONTAINING GERMANIUM OXIDE

(54) Bezeichnung: GERMANTUMOXID-HALTIGE BISMUTOXIDGLÄSER

(57) Abstract: The invention relates to bismuth oxide glass, containing germanium oxide, a method for the production thereof, the use thereof and a glass fiber consisting of said inventive glass.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Bismutoxid-haltiges Glas, welches Germaniumoxid enthält, ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Glases, die Verwendung eines solchen Glases und eine Glasfaser, welche das erfundene Glas umfasst.

WO 03/022766 A1

- 1 -

Germaniumoxid-haltige Bismutoxidgläser

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Bismutoxid-haltiges Glas, welches Germaniumoxid enthält, ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Glases, die Verwendung eines solchen Glases und eine Glasfaser, welche das erfindungsgemäße Glas umfasst.

5

Optische Verstärkereinheiten stellen eine der Schlüsselkomponenten der modernen optischen Nachrichtentechnik, insbesondere der WDM-Technik (WDM „wavelength division multiplexing“) dar. Bisher werden im Stand der Technik vor allem mit optisch aktiven Ionen dotierte Quarzgläser als Kernglas für optische Verstärker verwendet. Er-dotierte, auf SiO₂-basierende Verstärker ermöglichen eine simultane Verstärkung mehrerer eng benachbarter, nach Wellenlängen differenzierten Kanäle im Bereich um 1,5 µm. Jedoch sind diese bedingt durch die nur schmalbandige Emission des Er³⁺ in SiO₂-Gläsern nicht für den zunehmenden Bedarf an Übertragungsleistung geeignet.

10

15

Dementsprechend steigt der Bedarf an Gläsern, aus denen Seltene Erden-Ionen deutlich breitbandiger emittieren als aus SiO₂-Gläsern. Favorisiert sind hierbei Gläser mit schweren Elementen, insbesondere Schwermetalloxidgläser bzw. Schwermetalloxid-haltige Gläser („heavy metal oxide“, HMO-Gläser). Diese Schwermetalloxidgläser haben in Folge ihrer schwachen interatomaren Bindungen große interatomare elektrische Felder und führen so auf Grund einer größeren Stark-Aufspaltung von Grundzustand und angeregten Zuständen zu einer breiteren Emission der Seltene Erden-Ionen. Beispiele für derartige Gläser sind auf Telluroxid, Bismutoxid und Antimonoxid basierende Gläser.

20

Derartige Schwermetalloxid-haltige Gläser weisen jedoch insbesondere gegenüber SiO₂-Gläsern einige Nachteile auf, welche vom Stand der Technik noch nicht überwunden werden.

- 2 -

- Naturgemäß weisen solche Gläser schwache interatomare Bindungskräften auf und sind im Vergleich zu SiO₂-Fasern mechanisch wesentlich weniger stabil. Eine gute mechanische Stabilität ist jedoch insbesondere für die Herstellung von Breitbandfaserverstärkern hinsichtlich einer dauerhaften Zuverlässigkeit besonders relevant. Um in geeignete Verstärkergehäuse eingebaut werden zu können, müssen aus den Gläsern gezogene Fasern sich auf einen Durchmesser von etwa 5 bis 10 cm aufrollen lassen, ohne zu brechen. Ferner sollten die Glasfasern im aufgerollten Zustand auch dauerhaft stabil bleiben.
- 5
- 10 Ferner weisen Schwermetalloxid-haltige Gläser einen wesentlich geringeren Schmelz- und Erweichungspunkt als SiO₂ auf. Eine Verbindung von SiO₂-Faser mit der Schwermetalloxid-haltigen Faser z. B. durch thermisches Schweißen im Lichtbogen (sogenanntes „Splicing“) ist daher schwierig. Erstrebenswert ist somit ein möglichst geringer Unterschied zwischen der Erweichungstemperatur des 15 Schwermetalloxidglases und der des auf SiO₂-basierenden Glases.
- 20 Ein Seltene Erden-dotiertes Glas bzw. Glasprodukt wie eine Faser oder ein Wellenleitersubstrat soll für eine Anwendung als Breitband-Verstärkermedium im Telekommunikationsbereich somit gleichzeitig folgenden Schlüsselanforderungen gerecht werden:
- 25
- breite und flache Absorptions- und Emissionsbanden des Seltene Erden-Ions, nicht nur aber insbesondere im Bereich des C-Übertragungsbandes um 1550 nm,
 - ausreichende Lebensdauer des emittierenden Zustands bzw. des Laserniveaus,
 - möglichst hohe thermische Belastbarkeit, d.h. hoher Erweichungspunkt,
 - hohe mechanische Stabilität,
 - gute Schmelzbarkeit mit üblichen Schmelzverfahren und
 - gute Faserziehbarkeit.
- 30 Bismutoxid-haltige Gläser wurden im Stand der Technik beispielsweise in JP 11-236245 und WO 00/23392 beschrieben und für die Anwendung als optische Ver-

- 3 -

stärker vorgeschlagen. Dabei wird vor allem die Funktion von C₆₀oxid diskutiert, welches sich beim Schmelzen des Glases stabilisierend auf die hohe Oxidationsstufe des Bismuts auswirken soll und ferner bei Gläsern mit zu niedriger Phononenergie aus spektroskopischen Gründen vorteilhaft sein soll. Die Zugabe von

- 5 CeO₂ ist jedoch nachteilig, da bereits geringe Mengen von weniger als 0,2 Mol-% CeO₂ das Glas zunehmend gelblich verfärbten und die UV-Kante der Absorption in den Bereich der bei 550 nm liegenden Er³⁺-Emissionlinie verschoben wird. Auch die beschriebenen positiven Auswirkungen auf die spektroskopischen Eigenschaften konnten nicht bestätigt werden.

10

- WO 01/55041 A1 beschreibt ein Bismutoxid-haltiges Glas für optische Faserverstärker, welches mindestens eines von Ga₂O₃, WO₃ und TeO₂ enthält. Diese Komponenten sind jedoch nicht von Vorteil. Die Zugabe von Telluroxid kann die Gefahr der Reduktion von Bi³⁺ zu elementaren Bi⁰ erhöhen und somit das Glas 15 schwarz verfärbten. Die Zugabe von Wolframoxid zu Schwermetalloxid-haltigen Gläsern führt zu einer zunehmenden Instabilität der Gläser hinsichtlich der Kristallisation. Galliumoxid ist eine relativ teure und im Handel schlechter zugängliche Komponente und eine Zugabe ist daher ebenfalls nicht vorteilhaft. JP 2001-213635 A beschreibt ebenfalls Bismutoxid-haltige Gläser, wobei auch hier fast alle 20 beschriebenen Gläser Galliumoxid enthalten. Diese Schriften nennen keine Lösung für die Aufgabe, wie die mechanische Festigkeit und die thermische Stabilität von Bismuthoxid-haltigen Gläsern verbessert werden kann.

- Somit bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, im Sinne des o.g. 25 Anforderungskataloges Bismutoxid-haltige Gläser für optische Verstärker bereitzustellen, welche die Probleme des Stands der Technik überwinden können und mit welchen optischen Verstärker mit einer breiten und flachen Verstärkungscharakteristik hergestellt werden können. Solche Gläser sollen ferner eine ausreichende mechanische Stabilität aufweisen, um zu mechanisch ausreichend stabilen Fasern verzogen werden zu können.

- 4 -

Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen beschriebenen Ausführungsformen gelöst.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung Bismutoxid-haltiges Glas, welches die folgende Zusammensetzung (in Mol-%) aufweist:

Bi ₂ O ₃	≥ 15
GeO ₂	≥ 0,01
weitere Oxide	0 – 74,99
Seltene Erden-Verbindung	0 – 10 (auf Oxidbasis)

10

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäßen Germaniumoxid-haltigen Gläser verglichen Germaniumoxid-freien Gläsern einen größeren Abstand zwischen der Transformationstemperatur T_g und der Kristallisationstemperatur T_x aufweisen. Dies ist vorteilhaft, wenn das Glas nach einem ersten 15 Abkühlen und Erkalten aus der Schmelze durch Umformen weiterverarbeitet werden soll. Je weiter die Kristallisationstemperatur T_x oberhalb der Transformationstemperatur T_g liegt, umso geringer ist die Gefahr, dass beim Wiedererwärmen eine Kristallisation und damit in der Regel ein Unbrauchbarwerden des Glases erfolgt. So ist ein solches Glas beispielsweise besser zum Verziehen aus einer Preform in eine Glasfaser geeignet, da beim Erwärmen zum Verziehen ein ausreichender Abstand zur Kristallisationstemperatur eingehalten werden kann.

Ferner wird überraschenderweise auch insgesamt die thermische Belastbarkeit von Bismutoxid-haltigen Gläsern durch die Anwesenheit von Germaniumoxid 25 verbessert. Unter einer verbesserten bzw. erhöhten thermischen Belastbarkeit eines Glases wird dabei verstanden, dass zur Einstellung einer bestimmten Viskosität eines Glases eine höhere Temperatur erforderlich ist, als bei einem Glas mit einer geringeren bzw. schlechteren thermischen Belastbarkeit. Beispielsweise sind die Transformationstemperatur T_g und/oder der Erweichungspunkt EW eines thermisch belastbareren Glases im Vergleich zu einem Germaniumoxid-freien Ausgangsglas erhöht.

- 5 -

Schwermetalloxid-haltige Gläser weisen in der Regel gegenüber auf SiO₂-basierten Gläsern eine deutlich schlechtere thermische Belastbarkeit auf. So haben sie beispielsweise eine niedrigere Transformationstemperatur T_g und eine niedrigere Erweichungstemperatur EW. Dies kann problematisch sein, wenn eine

5 aus einem solchen Glas hergestellte Glasfaser als optische Verstärkerfaser mit dem Standart-SiO₂-Glasfasernetz verbunden werden soll. Dies kann beispielsweise durch thermisches Schweißen, sogenanntes „Splicing“ erfolgen. Bei diesem Verfahren werden die Enden der SiO₂-Fasern und der Verstärkerfasern in räumliche Nähe bzw. in Kontakt zueinander gebracht und durch beispielsweise

10 einen Lichtbogen gleichzeitig erwärmt. Die erweichten Enden können dann miteinander verschmelzen bzw. aneinander haften und es entsteht eine Verbindung der Verstärkerfaser mit der SiO₂-Faser. Ein solches Verschmelzen ist um so schwieriger, je weiter die Viskositäten der Gläser der zu verbindenden Fasern bei erhöhter Temperatur auseinanderliegen. Bereits eine T_g-Erhöhung um wenige

15 Kelvin kann daher für einen derartigen Kopplungsprozess vorteilhaft sein.

Ferner wurde festgestellt, dass die Einführung der netzwerkbildenden Komponente GeO₂ insbesondere in Kombination mit SiO₂ die mechanischen Eigenschaften des Glases verbessert. So ist beispielsweise der sogenannte Y-Wert

20 bei den erfindungsgemäßen Gläsern verbessert. Der Y-Wert wird durch die Bestimmung der Vicker's-Härte ermittelt. Dazu wird in einem Eindruckversuch auf die Oberfläche einer Glasplatte für einen gegebenen Druck die Eindringtiefe bestimmt. Ferner zeigt es sich auch, dass aus den erfindungsgemäßen Gläsern gezogene Single-Mode-Fasern eine bessere Weibull-Statistik aufweisen, als entsprechende Germaniumoxid-freie Glasfasern.

25

Die Figuren zeigen:

Figur 1 zeigt den Vergleich einer Weibullstatistik einer aus erfindungsgemäßen

30 Gläsern gezogenen Glasfaser und einem nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiel.

- 6 -

Figur 2 zeigt das Er³⁺-Termschema.

Figur 3 zeigt schematisch die Auswirkung einer geringfügigen Verschiebung der Absorptionsbande zu niedrigeren Wellenlängen und die damit verbundene positive Auswirkung auf die Flachheit des Gains.

Figur 4 ist eine fotografische Abbildung einer erfindungsgemäßen Glasfaser, welche mit einer silicatischen Telekommunikationsfaser durch sogenanntes „Splitting“ verbunden wurde.

10

Figur 5 zeigt Giles-Parameter einer aus erfindungsgemäßen Gläsern gezogenen Glasfaser.

15 Figuren 6 und 7 zeigen Untersuchungen zur Langzeitstabilität („Reliability“) einer erfindungsgemäßen Glasfaser.

Figuren 8a und 8b zeigen den aus Giles-Parametern berechneten maximalen Gain bei einer festgelegten Zahl von Kanälen in Abhängigkeit von der Wellenlänge, sowie die Veränderung des Rauschens in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

20

Figur 1 zeigt zwei Weibull-Statistiken Bismuthoxid-haltiger Glasfasern. In einer solchen Weibull-Statistik wird die Bruchwahrscheinlichkeit F gegen die an der Faser angelegte Spannung σ , welche einem bestimmten Biegeradius der Faser entspricht, aufgetragen. Dabei sollte eine Faser bei einer möglichst großen angelegten Spannung noch eine möglichst geringe Bruchwahrscheinlichkeit aufweisen. Aus Figur 1 ist nun ersichtlich, dass die erfindungsgemäße GeO₂-haltige Faser (quadratische Markierungen) bei gleicher angelegter Spannung σ eine geringere Bruchwahrscheinlichkeit F als eine entsprechende GeO₂-freie Faser (kreisförmige Markierungen) aufweist. Beide Fasern umfassen einen Kern sowie einen darum ausgebildeten Glasmantel und einen Gesamtdurchmesser von etwa 125 µm. Sie wurden unter gleichen Ziehbedingungen aus über die gleiche Methode hergestellten Preformen gezogen und wiesen vergleichbare Designs, Ge-

- 7 -

ometrien und Coatings bzw. Beschichtungen auf. Bei der nicht erfindungsgemäßen Faser würde der Anteil an Germaniumoxid auf einen gleichen Anteil Galliumoxid umgelegt.

- 5 Figuren 6 und 7 zeigen, dass auch die Langzeitstabilität der erfindungsgemäßen Fasern gut ist. Figur 6 zeigt das Ergebnis eines sogenannten „Pull-and-Bend“-Tests, welcher an erfindungsgemäßen Glasfasern durchgeführt wurde. Figur 7 zeigt das Ergebnis eines sogenannten „Double-Cleavage-Drilled-Compression“-Tests (DCDC-Test) an einer Probe der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung gemäß Beispiel 6. Ein n-Wert von ca. 16 ist dabei ein für eine Schwermetalloxid-haltige Faser vergleichsweise guter Wert, welcher schon relativ nahe an dem n-Wert von silicatischen Fasern von ca. 20 liegt.
- 10

- 15 Im folgenden sind alle Angaben in Mol-% und auf Oxid-Basis, wenn nicht anders angegeben.

- Das erfindungsgemäße Glas enthält Germaniumoxid in einem Anteil von mindestens 0,1 Mol-%, vorzugsweise mindestens 1 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 3 Mol-%. Das erfindungsgemäße Glas enthält vorzugsweise höchstens 20 Mol-%, mehr bevorzugt höchstens 50 Mol-%, am meisten bevorzugt 40 Mol-%, Germaniumoxid.

- Bismutoxid ist in dem erfindungsgemäßen Glas in einem Anteil mindestens 15 Mol-% enthalten. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Bismutoxid im Glas mindestens 20 Mol-%. Als Obergrenze sind vorzugsweise 80 Mol-%, mehr bevorzugt 70 Mol-%, am meisten bevorzugt 60 Mol-%, Bismutoxid im Glas enthalten. Bei Anteilen über 80 Mol-% Bismutoxid kann leicht eine Kristallisation des Glases erfolgen.

- 30 Das erfindungsgemäße Glas kann neben den vorstehend genannten Komponenten weitere Oxide mit einem Gehalt von 0 bis 74,99 Mol-% auf Oxidbasis enthalten.

- 8 -

Derartige zusätzliche Oxide können zur Einstellung physikochemischer bzw. optischer Eigenschaften oder zur Erniedrigung der Kristallisationsneigung enthalten sein.

5

Zur Verbesserung der Faserziehbarkeit ist insbesondere bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Glases für einen optischen Faserverstärker die Zugabe mindestens einer weiteren klassischen netzwerkbildenden Komponente wie, B_2O_3 , Al_2O_3 , usw. bevorzugt.

10

Eine Zugabe von SiO_2 wirkt sich insbesondere positiv auf die mechanischen Eigenschaften des Glases aus, verschlechtert jedoch in der Regel die spektroskopischen Eigenschaften. Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Glas mindestens 1 Mol-%, mehr bevorzugt mindestens 5 Mol-%, SiO_2 . Weiterhin ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Glas höchstens 50 Mol-%, mehr bevorzugt höchstens 40 Mol-%, am meisten bevorzugt höchstens 30 Mol-% SiO_2 enthält.

20

Die Zugabe von B_2O_3 bzw. Borsäure verbessert die spektroskopischen Eigenschaften des Glases, insbesondere die Flachheit des Gains, und das erfindungsgemäße Glas enthält daher bevorzugt mindestens 5 Mol-%, mehr bevorzugt mindestens 10 Mol-% und am meisten bevorzugt mindestens 15 Mol-%, B_2O_3 . Der Anteil an B_2O_3 beträgt vorzugsweise höchstens 60 Mol-%, mehr bevorzugt höchstens 40 Mol-%.

25

Insbesondere Al_2O_3 kann zugefügt werden, um die Glasbildung zu erleichtern. Der Anteil an Al_2O_3 beträgt vorzugsweise mindestens 0,5 Mol-%, mehr bevorzugt mindestens 2 Mol-%. Der Anteil an Al_2O_3 beträgt vorzugsweise höchstens 30 Mol-%, mehr bevorzugt höchstens 20 Mol-%.

30

Weiterhin können Oxide von Elementen enthalten sein, welche aus der aus Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Sn, Ta, Nb, W, Ti, Zr, Cd und In beste-

- 9 -

henden Gruppe ausgewählt sind. Der Anteil derartiger Oxide beträgt vorzugsweise mindestens 1 Mol-%. Sie können in einem Gesamtanteil von vorzugsweise höchstens 60 Mol-%, mehr bevorzugt höchstens 40 Mol-%, in der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung enthalten sein.

5

Je nach Anwendungsfeld ist bei den erfindungsgemäßen Gläsern die Zugabe von Lithiumoxid besonders bevorzugt. Es wurde gefunden, dass die Zugabe von Li₂O bei Bismutoxid-haltigen Gläsern die Glasbildungsbereiche vergrößern kann. Darüber hinaus ist Li₂O vorteilhaft, wenn ein Verstärker mit besonders guter Effizienz im L-Band generiert werden soll. Günstig ist der Einsatz von vorzugsweise mindestens 1 Mol-%, mehr bevorzugt von mindestens 3 Mol-%, Li₂O.

10

Die Zugabe von weitere Alkalioxiden ist insbesondere von Vorteil, wenn das Glas für planare Anwendungen, wie planare Wellenleiter und planare optische Verstärker unter Einsatz der Ionenaustausch-Technik genutzt werden soll.

15

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Gläser auch Anteile an Halogenidionen wie F⁻ oder Cl⁻ in einem Gewichtsanteil von höchstens etwa 10 Mol-%, besonders bevorzugt von höchstens etwa 5 Mol-%, enthalten.

20

Das erfindungsgemäße Glas weist vorzugsweise die folgende Zusammensetzung auf:

	bevorzugte Bereiche [Mol-%]	besonders bevorzugte Bereiche [Mol-%]
Bi ₂ O ₃	15 – 70	20 – 60
GeO ₂	1 – 60	3 – 50
La ₂ O ₃	0 – 20	0 – 10
SiO ₂	0,5 – 60	1 – 30
B ₂ O ₃	5 – 60	10 – 40
Al ₂ O ₃	0,5 – 30	0,5 – 20
In ₂ O ₃	0 – 30	0 – 10

- 10 -

WO_3	0 – 30	0 – 10
Nb_2O_5	0 – 30	0 – 10
Ta_2O_5	0 – 15	0 – 10
TiO_2	0 – 30	0 – 10
ZrO_2	0 – 30	0 – 10
ZnO	0 – 30	0,5 – 10
SnO_2	0 – 30	0 – 10
$\text{M}^{\text{I}}\text{O}$	0 – 40	0 – 20
$\text{M}^{\text{II}}\text{O}$	0 – 30	0,5 – 15
F und/oder Cl	0 – 10	0 – 5
$\text{GeO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	5 – 85	30 – 85
Seltene Erden-Verbindung (auf Oxidbasis)	0 – 8	0 – 5

In der Tabelle bedeutet M^{I} mindestens eines von Li, Na, K, Rb und/oder Cs und M^{II} mindestens eines von Be, Mg, Ca, Sr und/oder Ba.

- 5 Die Zugabe von Wolframoxid zu Schwermetalloxid-haltigen Gläsern führt zu einer zunehmenden Neigung der Gläser zur Kristallisation, d.h. einer Instabilität der Gläser hinsichtlich der Kristallisation. Eine Neigung zur Kristallisation erschwert eine Weiterverarbeitung und/oder ein Verformen des Glases unter Erwärmung, wie beispielsweise das Faserziehen aus einer Preform. Das erfindungsgemäße Glas enthält daher vorzugsweise im wesentlichen kein Wolframoxid, wobei dieser Ausdruck bedeutet, dass Wolframverbindungen nicht als Komponente zu der Glaszusammensetzung zugegeben werden, sondern höchstens als Verunreinigung in einem Anteil von maximal 0,5 Mol-% vorliegen.
- 10 15 Die Zugabe von Telluroxid zu dem erfindungsgemäßen Glas kann die Gefahr der Reduktion von Bi^{3+} zu elementaren Bi^0 erhöhen. Da elementares Bismut das Glas schwarz verfärbt, ist die Zugabe von Tellurverbindungen nachteilig. Daher ist das erfindungsgemäße Glas vorzugsweise im wesentlichen Tellur-frei, wobei dieser Ausdruck bedeutet, dass Tellur bzw. eine Tellurverbindung nicht als Kom-

- 11 -

ponente zu der Glaszusammensetzung zugegeben werden, sondern höchstens als Verunreinigung in einem Anteil von maximal 0,5 Mol-% vorliegt.

Sofern das erfindungsgemäße Glas als eine sogenannte passive Komponente,

- 5 wie beispielsweise als Mantel um den optisch aktiven Kern einer Verstärkerfaser, verwendet wird, enthält es vorzugsweise keine optisch aktive Seltene Erden-Verbindung. Es kann jedoch gemäß bestimmter Ausführungsformen bevorzugt sein, dass auch eigentlich passive Komponenten wie der Mantel einer Verstärkerfaser geringe Mengen optisch aktiver Seltene Erden-Verbindungen enthalten.

10

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfassen die erfindungsgemäßen Gläser vorzugsweise mindestens eine Seltene Erden-Verbindung als Dotiermittel. Diese Ausführungsform betrifft insbesondere die Anwendung der erfindungsgemäßen Gläser als optisch aktive Gläser für optische

- 15 Verstärker und Laser. Vorzugsweise handelt es sich bei der Seltene Erden-Verbindung um mindestens ein Oxid, welches aus Oxiden von Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und/oder Lu ausgewählt ist. Besonders bevorzugt sind Oxide der Elemente Er, Pr, Tm, Nd und/oder Dy, wobei Oxide von Er am meisten bevorzugt sind.

20

Die erfindungsgemäßen Gläser können auch Ceroxid enthalten, jedoch ist dies nicht bevorzugt, da Cer das Glas gelblich-orange verfärbten kann und die UV-Kante der Absorption in den Bereich der Er³⁺-Emissionslinie verschiebt. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Gläser daher Cer-frei. Bei den hier be-

- 25 schriebenen Gläsern kann auf die Zugabe von Ceroxid verzichtet werden, da eine Stabilisierung des Oxidationszustands des Bismutoxids, wenn erforderlich, auch durch den Einsatz eines geeigneten Schmelzverfahren erreicht werden kann.

- 30 Gegebenenfalls können zusätzlich zu einer oder mehreren Seltene Erden-Verbindungen auch Sc- und/oder Y-Verbindungen im erfindungsgemäßen Glas enthalten sein.

- 12 -

- Vorzugsweise handelt es sich bei den als Dotiermittel verwendeten Seltene Erden-Verbindungen um sogenannte „optisch aktive Verbindungen“, wobei unter „optisch aktiven Verbindungen“ beispielsweise solche verstanden werden, welche dazu führen, dass das erfindungsgemäße Glas zur stimulierten Emission befähigt ist, wenn es durch eine geeignete Pumpquelle angeregt wird.

- Gemäß einer Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Gläser mindestens zwei Seltene Erden-Verbindungen in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 15 Mol-%, vorzugsweise von 0,01 bis 8 Mol-%. Gläser mit optisch aktiven Seltene Erden-Ionen können mit optisch nicht aktiven Seltene Erden-Elementen codotiert werden, um beispielsweise die Emissionslebensdauern zu erhöhen. So kann beispielsweise Er mit La und/oder Y codotiert werden. Um die Pumpeffizienz des Verstärkers zu erhöhen, kann beispielsweise Er auch mit weiteren optisch aktiven Seltene Erden-Verbindungen, wie beispielsweise Yb, codotiert werden. Zur Stabilisierung der Kristallisation kann Gd codotiert werden.

- Ferner können, um eine wirkungsvollere Ausnutzung des Anregungslichts zu bewirken, Sensibilisatoren wie Yb, Ho und Nd in einer geeigneten Menge, beispielsweise 0,005 bis 8 Mol-% zugefügt werden.

- Der Gehalt jeder einzelnen Seltene Erden-Verbindung im Glas beträgt vorzugsweise mindestens 0,005 Mol-%, mehr bevorzugt mindestens 0,01 Mol-%, auf Oxidbasis. Weiter beträgt der Gehalt an Seltene Erden-Verbindung höchstens 8 Mol-%, mehr bevorzugt höchstens 5 Mol-%, auf Oxidbasis. Gemäß einer Ausführungsform beträgt der Gehalt an Seltene Erden-Verbindung(en) von 2 bis 5 Mol-% auf Oxidbasis. Gemäß einer weiteren Ausführungsform beträgt der Gehalt an Seltene Erden-Verbindung(en) 0,01 bis 2 Mol-% auf Oxidbasis.
- 30 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Gläser mindestens Er_2O_3 als Dotiermittel.

- 13 -

- Figur 2 zeigt das Energie-Termschema von Er^{3+} . Angeregt durch eine geeignete Pumpstrahlung wird das obere Laserniveau $^4\text{I}_{13/2}$ entweder indirekt (980 nm via $^4\text{I}_{11/2}$) oder direkt (1480 nm) populiert. Durch ein eintretendes Signal-Photon werden angeregte Er^{3+} -Ionen zur stimulierten Emission gebracht, d.h. Elektronen relaxieren unter Emission von Photonen in der Signalwellenlänge auf den Grundzustand $^4\text{I}_{15/2}$. Je nach Grad der Aufspaltung der Multipletts (Stark-Niveaus) von oberen und unteren Laserniveau emittiert Er^{3+} in der 1550 nm-Bande schmäler oder breiter. Diese Aufspaltung ist wiederum von der lokalen Umgebung des Er^{3+} in der Glasmatrix abhängig.
- Üerraschenderweise wurde gefunden, dass Germaniumoxid in Er-dotierten Bismutoxid-haltigen Gläsern einen signifikanten Einfluss auf die Position des Intensitätsmaximums der Absorptions- und/oder Emissionsbanden des Erbiums um 1550 nm ausübt und dadurch die Flachheit des Gains im C-Band positiv beeinflusst.
- Durch den Anteil an Germaniumoxid im erfindungsgemäßen Glas wird die Flanke der Absorptionsbande im kurzweligen Bereich zu höheren Intensitäten hin verschoben. Da ein Verstärkungsspektrum aus der Überlagerung von Absorptions- und Emissionsspektrum resultiert, wird auch bei einer nur geringfügigen Verschiebung des Maximums der Absorptionsbande, bezogen auf ein interessierendes Wellenlängenfenster, z. B. dem C-Bandbereich zwischen ca. 1528 und 1565 nm, eine flachere und breitere Verstärkungscharakteristik erhalten. Figur 3 zeigt schematisch eine leichte Verschiebung der Absorptionsbande und des sich daraus ergebenden positiven Effekt auf den Gain.
- Figur 5 zeigt unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Glases erhaltene Giles-Parameter verglichen denen unter Verwendung eines silicatischen Glases erhaltenen Giles-Parametern. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch das erfindungsgemäße Glas die Bande im Bereich um 1500 nm deutlich verbreitert ist.

- 14 -

- Figuren 8a und 8b zeigen den Gain sowie das Rauschen einer erfindungsgemäßen dotierten HMO-Doppelmantelfaser verglichen mit SiO₂-Verstärkerfasern in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Anzahl der Kanäle. Für diese Auftragung werden mit im Stand der Technik bekannten Methoden für die Verstärkerfasern die sogenannten Giles-Parameter ermittelt, aus welchen dann bei festgelegter Kanalanzahl der maximale Gain und das Rauschen bei einer bestimmten Wellenlänge ermittelt werden. Aus Figur 8a ist zum einen ersichtlich, dass bei einer eingestellten Anzahl von 120 Kanälen [ch] mit einer erfindungsgemäßen Verstärkerfaser ein maximaler Gain von ca. 25 dB erreicht wird, während für eine silicatische Verstärkerfaser bei gleicher Anzahl von Kanälen nur ein maximaler Gain von knapp 20 dB erzielt wird. Für einen vergleichbaren Gain von 25 dB muss bei einer silicatischen Verstärkerfaser die Anzahl der Kanäle von 120 auf 80 Kanäle reduziert werden. Gleichzeitig ist bei gleicher Anzahl an Kanälen das Rauschen der erfindungsgemäßen Glasfaser deutlich geringer als das einer silicatischen Faser. Auch bei einer weiteren Erhöhung auf 180 Kanäle (Figur 8b) ergibt sich das gleiche Bild: die erfindungsgemäße Faser weist einen höheren maximalen Gain bei geringerem Rauschen auf. Diese Figuren 8a und 8b zeigen, dass eine breitbandigere Übertragung mit der erfindungsgemäßen HMO-Glasfaser bei geringem Rauschen möglich ist.
- Gemäß dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Glas Borsäure bzw. Boroxid in einem Anteil von insbesondere 5 bis 60 Mol-%, mehr bevorzugt 10 bis 40 Mol-%, (berechnet als B₂O₃) enthält. Es hat sich herausgestellt, dass Boroxid die Flachheit des Gains in optischen Verstärkergläsern weiter verbessern kann.

- Ferner kann vorzugsweise SiO₂ enthalten sein, wodurch die Lebensdauer τ des oberen Laserniveaus vorteilhafterweise verlängert werden kann.
- Durch die Dotierung mit anderen Seltene Erden-Ionen können andere Wellenlängenbereiche erschlossen werden, wie beispielsweise im Fall von Tm das so genannte S-Band zwischen 1420 und 1520 nm. Gemäß weiterer Ausführungs-

- 15 -

formen der vorliegenden Erfindung können daher andere Seltene Erden-Ionen wie Tm, Yb, Pr³⁺, Nd³⁺ und/oder Dy³⁺ als Dotiermittel bevorzugt sein. Tm-, Pr-, Nd- und/oder Dy-Dotierungen sind in den Gläsern mit geringeren Phononenergien besonders bevorzugt, da sie strahlungslose Übergänge verhindern können.

5

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass Galliumoxid wie nachstehend beschrieben in Bismutoxid-haltigen Gläsern in vielen Fällen nicht vorteilhaft ist und dass insbesondere eine Umlage von Galliumoxid auf Germaniumoxid zu Gläsern mit ganz besonders guten Eigenschaften führt.

10

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Glas daher im wesentlichen nur eine geringe Menge Galliumoxid, wie beispielsweise höchstens 10 Mol-%, vorzugsweise höchstens 5 Mol-% und mehr bevorzugt im wesentlichen kein Galliumoxid. Der Ausdruck „im wesentlichen kein Galliumoxid“ bedeutet dabei, dass 15 Galliumoxid höchstens als Verunreinigung, d.h. höchstens in einem Anteil von 0,5 Mol-%, im Glas enthalten ist und dem Ausgangsgemenge keine Galliumverbindung als zusätzliche Komponente zugegeben wird.

20

Gemäß dieser ersten Ausführungsform ist die Zugabe von Aluminiumoxid in einem Anteil von 2 bis 30 Mol-% besonders bevorzugt.

25

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das erfindungsgemäße Glas mindestens 15 Mol-% Germaniumoxid, vorzugsweise mindestens 20 Mol-%. In einem solchen Glas kann Siliziumoxid im wesentlichen vollständig durch Germaniumoxid ersetzt werden. Gemäß dieser Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Glas vorzugsweise höchstens 5 Mol-% SiO₂, mehr bevorzugt höchstens 1 Mol-%, SiO₂. Das Glas kann auch im wesentlichen SiO₂-frei sein, wobei der Ausdruck „im wesentlichen SiO₂-frei“ bedeutet, dass SiO₂ höchstens als Verunreinigung, d.h. in einem Anteil von höchstens 0,5 Mol-%, in der Glaszusammensetzung vorkommt und nicht dem Ausgangsgemenge 30 als zusätzliche Komponente zugegeben wird.

- 16 -

Da sowohl Siliziumoxid als auch Germaniumoxid Netzwerkbildner sind, verschlechtert sich durch die Umlage von Siliziumoxid auf Germaniumoxid die mechanische Stabilität des Glases nicht. Der durch die Umlage bewirkte Anstieg der Transformationstemperatur T_g und der Erweichungstemperatur EW des Glases 5 ist jedoch wie vorstehend beschrieben bei einer Verwendung des erfindungsgemäßen Glases insbesondere als Faserverstärker vorteilhaft.

Ein Ersatz von SiO_2 durch GeO_2 ist insbesondere auch dann von Vorteil, sollen in 10 die Gläser Wellenleiter durch Ionenaustausch geschrieben werden. So weitet sich durch Einführung von Ge anstelle Si das Glas-Netzwerk auf, wodurch eine Diffusion von locker gebundenen Teilchen, insbesondere Alkalien, erleichtert wird.

Das erfindungsgemäße Glas kann gemäß dieser Ausführungsform im wesentlichen aus Bismutoxid und Germaniumoxid bestehen, wobei dieser Ausdruck bedeutet, dass die Summe der Anteile von Bismutoxid und Germaniumoxid vorzugsweise mindestens 60 Mol-% mehr bevorzugt mindestens 80 Mol-% beträgt. 15

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gläser. 20

Das erfindungsgemäße Glas wird vorzugsweise unter oxidierenden Bedingungen hergestellt. Derartige oxidierende Bedingungen können vorzugsweise durch Einblasen von Sauerstoff in die Glasschmelze, sogenanntes Sauerstoff-Bubbling, 25 erreicht werden.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass trockener Sauerstoff eingeblasen wird. Dadurch wird als weiterer positiver Effekt in erheblichem Masse auch die Entwässerung der Schmelze gefördert. Zur Trocknung der Glaszusammensetzung bzw. der Schmelze ist es weiterhin bevorzugt, das Gemenge der Ausgangsmaterialien thermisch vorzubehandeln, beispielsweise durch Trocknung des Gemenges, vorzugsweise unter Vakuum. Auch die Zugabe von halo-

- 17 -

geniertem Sauerstoff fördert die Entwässerung, so dass auch das Einblasen von halogeniertem Sauerstoff gemäß bestimmter Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist. Die vorstehenden Maßnahmen zur Trocknung des Gemenges bzw. der Schmelze können einzeln oder kombiniert miteinander angewandt werden.

Eine weitere Möglichkeit, während des Glasherstellungsverfahrens oxidierende Bedingungen einzustellen, stellt die Zugabe von Oxiden polyvalenter fünfwertiger Kationen, z. B. Sb als NaSb(OH)_6 , Nb_2O_5 , SnO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , As_2O_3 und/oder Gemischen davon zur Glaszusammensetzung dar. Da beispielsweise Antimon eine höhere Elektronegativität als Bismut aufweist, wird stets Antimon evtl. reduziertes Bismut oxidieren. Andererseits wird Antimon nicht bis zum elementaren Metall reduziert, so dass sich das Glas nicht durch Ausscheidung von elementarem Metall schwarz verfärbten kann. Gemäß dieser Ausführungsform werden vorzugsweise etwa 0,01 bis 10 Gew.-%, noch bevorzugter bis 5 Gew.-%, (auf Oxidbasis) einer fünfwertigen Verbindung zu der Glaszusammensetzung gegeben.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines erfindungsgemäß Glases für optische Verstärker, wobei es sich um Faserverstärker oder planare Verstärker handeln kann. In diesen Verstärkern kann das erfindungsgemäß Glas als Matrix- bzw. Kernglas und/oder Mantelglas verwendet werden. In solchen Glasfasern findet vorzugsweise eine bis auf die Dotierung ähnliche Zusammensetzung als Mantelglas Verwendung.

Ferner kann das erfindungsgemäß Glas als Matrixglas, d.h. optisch aktive Komponente, und/oder passive Komponente eines Lasers verwendet werden.

Ferner können die erfindungsgemäß Gläser als sogenannte Upconversion-Gläser verwendet werden.

Ferner können die erfindungsgemäß Gläser als sogenannte nichtlinearpotische Gläser verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine Glasfaser, welche das erfindungsgemäße Glas enthält, sowie optische Verstärker, welche eine erfindungsgemäße Glasfaser bzw. das erfindungsgemäße Glas enthalten.

5

Eine Glasfaser für einen optischen Faserverstärker umfasst dabei einen mit einem optisch aktiven Seltene Erden-Ion dotierten Kern und mindestens einen Mantel. Vorzugsweise umfassen Kern und/oder Mantel bzw. Mäntel dieser Glasfaser ein erfindungsgemäßes Glas. Mehr bevorzugt umfassen sowohl der Kern als auch zumindest ein Teil des Mantelbereichs die erfindungsgemäße Glaszusammensetzung. Ferner weist das verwendete Mantelglas vorzugsweise eine sehr ähnliche Zusammensetzung wie das Kernglas auf. Vorzugsweise enthält der den Kern umgebende Mantel keine optisch aktive Seltene Erden-Dotierung und/oder weist einen geringeren Brechwert als der Kern auf. Einer bzw. mehrere

- 10 weitere Glasmäntel umfassen ebenfalls vorzugsweise das erfindungsgemäße Glas und/oder enthalten vorzugsweise absorbierende Mittel, wie Übergangsmetallocide, beispielsweise Oxide von Fe, Co und/oder Ni, wobei Cobalt besonders bevorzugt ist.
- 15

- 20 Optisch aktive Kerne von Glasfasern für Faserverstärker müssen in der Regel mit einem Glasmantel mit geringerem Brechwert als das der des Kernglases ummantelt sein, um eine ausreichende Lichtleitung im Kern zu gewährleisten. Das Glas des Mantels sollte dabei ansonsten im wesentlichen die gleichen physikalischen Eigenschaften und eine ähnliche chemische Zusammensetzung
25 wie das Kernglas aufweisen, um ein gleichzeitiges Verziehen von Kern- und Mantelglas zu einer Faser zu ermöglichen. Im Gegensatz zum optisch aktiven Kern, enthält der Mantel in der Regel keine Seltene Erden-Dotierung.

- 30 Zur Einstellung eines bestimmten Brechwerthubs beispielsweise zwischen Kern und Mantel ist es vorteilhaft, dass eine anteilmäßig möglichst große Menge einer Komponente mit einem hohen Brechungsindex auf eine Komponente mit einem niedrigen Brechungsindex bzw. Brechwert umgelegt wird. Dann hat ein Ein-

- 19 -

waagefehler nur eine geringe Auswirkung auf den Brechwerthub. In der Regel wird zum Einstellen des Brechwerts des Mantelglases ein Anteil des Bismutoxids der Glaszusammensetzung des Kernglases auf Siliziumdioxid umgelegt. Da jedoch aufgrund des sehr niedrigen Brechwerts von Siliziumdioxid im Vergleich zu

5 dem sehr hohen Brechwert von Bismutoxid bereits sehr geringe Umlagen zur Einstellung des gewünschten Brechwerthubs ausreichen, haben bereits geringe Einwagefehler eine große Auswirkung auf den Brechwerthub zwischen Mantel und Kern. Dieser Brechwerthub ist jedoch für die numerische Apertur kritisch, welche aus dem Brechwert von Kern und Mantel berechnet wird und aus welcher

10 sich der Winkel bestimmt, in welchem eine Lichtwelle an der Grenzfläche zwischen Kern- und Mantelglas reflektiert wird.

In diesem Zusammenhang erweist sich eine Umlage von Bismutoxid auf Germaniumoxid verglichen mit einer Umlage auf SiO_2 im gleichen molaren Anteil als

15 sehr vorteilhaft, da es den Brechwert des Glases pro Anteil wesentlich weniger absenkt. Es sind somit verhältnismäßig größere Mengen Germaniumoxid erforderlich, um den gleichen Brechwerthub einzustellen. Dies ist aus den oben genannten Gründen vorteilhaft.

20 Eine Umlage von Bi_2O_3 auf GeO_2 wirkt sich auch vorteilhaft auf das Herstellungsverfahren einer ummantelten Faser bzw. einer Preform zur Herstellung einer ummantelten Faser aus. Bei Herstellung einer ummantelten Faser oder Preform einer ummantelten Faser durch ein Doppeltiegelverfahren wird in einem innerliegenden Tiegel die Kernzusammensetzung geschmolzen und in einem um

25 diesen inneren Tiegel herumliegenden äußeren Tiegel die Mantelzusammensetzung aufgeschmolzen. Das Vorliegen einer Germaniumoxid-reichen Mantelschmelze hat den Vorteil, dass die im äußeren Tiegel enthaltene Glasschmelze durch den höheren Erweichungspunkt eines Germaniumoxid-reicherem Mantels bei gleicher Temperatur etwas zäher als die im inneren Tiegel enthaltene

30 Schmelze ist. In einem solchen Fall kann der innere Tiegel über den äußeren Tiegel mitbeheizt werden und das Glas im inneren Tiegel wird trotzdem ausrei-

- 20 -

chend gut aufgeschmolzen. Dies ist insbesondere bei Gläsern mit steilem Viskositätsverlauf über die Temperatur vorteilhaft.

Beispiele

5

Sämtliche Glaszusammensetzungen der Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden aus reinen, noch nicht bzgl. Spurenverunreinigungen optimierten Rohstoffen in Pt-Tiegeln geschmolzen. Nach ca. 1,5 h wurde das flüssige Glas in vorgeheizte Graphitformen gegossen und im Kühlofen mit Kühlraten bis 15 K/h von T_g auf

10 Raumtemperatur abgekühlt.

Tabelle 1 fasst die Zusammensetzungen der Gläser der Beispiele und Vergleichsbeispiele, sowie die Eigenschaften der erhaltenen Gläser zusammen.

15

- 21 -

1b II 1	Bsp. 1 17251	Vgl.- Bsp. 1 17265	Bsp. 2 17381	Bsp. 3 17380	Bsp. 4 17414	Bsp. 5 17624	Vgl.- Bsp. 5 17618	Bsp. 6 17880	Bsp. 7 20122	Bsp. 8 20180	Bsp. 9 19018	Bsp. 10 20191
O_3 [Mol-%]	35,10	35,10	49,90	34,90	43,97	42,60	42,60	42,64	42,64	42,64	42,64	40,64
O_3 [Mol-%]	35,00	35,00	14,80	15,00	19,98	28,50	28,50	28,49	5,49	5,49	5,49	30,49
O_2 [Mol-%]	9,70	9,70	19,10	25,90	12,70	14,30	14,30	14,28	37,32	42,87	32,28	10,28
eO_2 [Mol-%]	15,13	-	8,12	8,13	5,10	3,60	-	3,6	3,6	3,6	3,6	7,6
O_3 [Mol-%]	5,00	9,90	8,00	8,00	5,00	10,60	10,60	10,59	10,59	5,00	10,59	10,59
a_2O_3 [Mol-%]	-	10,23	-	-	10,10	-	3,60	-	-	-	-	-
O [Mol-%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,00	-
O [Mol-%]	-	-	-	-	8,00	3,08	-	-	-	-	-	-
r_2O_3 [Mol-%]	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
T [°C]	451	466	409	415	412	433	437	433	450	447	454	440
T_x [K]	153	115	162	123	180	183	119	-	143	129	153	122
W [°C]	496	447	460	474	466	486	481	482	-	-	-	485
ichte	6,0793	5,9756	6,9780	6,0691	6,7198	6,4262	6,4218	6,4186	6,5055	6,5973	6,6307	6,3384
1300	1,9385	1,9269	2,0590	1,9404	2,0243	1,9839	1,9832	1,9832	1,9847	1,9948	2,0048	1,9728
(37%)	1,13	1,02	1,94	2,01	1,70	1,11	1,11	1,01	2,3	2,3	2,2	0,92
eakAbsorption [nm]						1530,2	1530,4					
eakEmission [nm]						1531,1	1531,2					
version C-Band ^[12]	0,557	0,574	0,601	0,592	0,608	0,579	0,574	0,583	0,567	0,564	0,573	0,552
lachheit C-Band ^[13]	0,200	0,230	0,430	0,470	0,370	0,248	0,255	0,226	0,361	0,421	0,406	0,172
version Ext. C-Band ^[42]	0,517	0,524	0,549	0,536	0,556	0,526	0,524	0,535	0,520	0,509	0,518	0,530
lachheit Ext. C-Band ^[43]	0,330	0,340	0,560	0,620	0,490	0,360	0,350	0,444	0,550	0,497	0,333	
Integral Abs. quer. ^[5]	552	538	545	516	547	-	-	529	513	518	511	558
Integral Emis. quer. ^[5]	671	631	583	575	599	-	-	-	-	-	-	-
mis. quer. FWHM ^[6]	38	37	30	30	31	-	-	36	30	29	28	36
bs. quer FWHM ^[6]	76	75	71	71	72	-	-	74	70	70	70	73
-Wert	74	71	75	112	90	-	-	106	-	-	-	-

- 22 -

Anmerkungen zu Tabelle 1:

- 1) C-Band: 1530 bis 1562 nm
- 2) Inversion: Kennwert für Inversion in einem Band, sollte möglichst hoch sein
- 3) Flachheit: Kennwert für Flachheit des Gains in einem Band, sollte möglichst gering sein
- 4) Ext.C-Band: Erweitertes C-Band, von 1528 bis 1570 nm
- 5) Integral Absorptions- bzw. Emissionsquerschnitt, sollte möglichst groß sein
- 6) Absorptions- bzw. Emissionsquerschnitt FWHM (full width at half maximum), sollte möglichst groß sein

10

Alle erfindungsgemäßen Gläser weisen verglichen mit den Gläsern der Vergleichsbeispiele einen großen Abstand zwischen der Transformationstemperatur T_g und der Kristallisationstemperatur T_x auf. Je weiter die Kristallisationstemperatur T_x oberhalb T_g liegt, umso besser ist das Glas zum Verziehen in eine Glasfaser geeignet, da beim Erwärmen zum Verziehen die Kristallisationstemperatur nicht erreicht wird.

20 Die erfindungsgemäßen Gläser der Beispiele weisen für Schwermetalloxid-haltige Gläser sehr gute Y-Werte von mindestens 74 auf, was in etwa einer Festigkeit von Fensterglas entspricht. Beispielsweise werden für Telluroxid-haltige Gläser nur Y-Werte von 57 bis 63 erreicht.

25 Die in Tabelle 1 aufgeführten Lebensdauern τ des oberen Laserniveaus sind verglichen mit denen silicatischen Gläsern vergleichsweise kurz. Jedoch sind sie ausreichend, um unter Anwendung eines geeigneten Verstärkerdesigns einen effizienten Verstärker herzustellen.

30 Beispiel 1 und Vergleichbeispiel 1 weisen einen relativ hohen B_2O_3 -Gehalt auf. Tendenziell sind die spektroskopischen Eigenschaften, insbesondere die Flachheit im C-Band und der Absorptions- und Emissionsquerschnitt dieser Gläser relativ gut. Wie aus dem Vergleich von Beispiel 1 mit Vergleichsbeispiel 1 zu sehen

- 23 -

ist, weist das erfindungsgemäße GeO_2 -haltige Glas zusätzlich eine um etwa 50°C erhöhte Erweichungstemperatur EW, einen verbesserten Y-Wert und einen größeren Abstand zwischen der Transformationstemperatur und der Kristallisationstemperatur auf. Ferner wird eine Erhöhung der Lebensdauer des oberen Laserlevels $I^{13/2}$ von Er^{3+} erreicht und auch die übrigen spektroskopischen Eigenschaften des Glases sind leicht verbessert.

Das Glas aus Beispiel 3 enthält eine verhältnismäßig große Menge an SiO_2 . Aus diesem Grund sind die mechanischen Eigenschaften dieses Glases relativ gut.

10 Auch die vergleichsweise höhere Lebensdauer wird durch den hohen SiO_2 -Gehalt bewirkt. Gleichzeitig sind jedoch die spektroskopischen Eigenschaften, insbesondere die Flachheit des Gains im C-Band gegenüber den anderen erfindungsgemäßen Gläsern etwas verschlechtert. Auch der Unterschied zwischen T_g und T_x ist geringer.

15 Aus dem Vergleich des erfindungsgemäßen Beispiels 5 mit dem Vergleichsbeispiel 5 ist ersichtlich, dass bereits kleine Umlagen von Ga_2O_3 auf GeO_2 von nur 3,5 Mol-% eine geringfügige, aber dennoch einflussreiche Verschiebung des Emissionsmaximums zu kürzeren Wellenlängen bewirkt, welche sich in einer verbesserten Flachheit des Gains von 0,255 auf 0,248 niederschlägt. Bemerkenswert ist der deutliche Anstieg der Differenz zwischen T_g und T_x im erfindungsgemäßen Beispiel 1.

Unter Verwendung der Glaszusammensetzung aus Beispiel 5 als Kernglas und 25 wie für den Brechwerthub erforderlich eingestellten Mantelgläsern (vgl. Tabelle 2) wurde eine Doppelmantelfaser hergestellt. Dabei wurde zunächst unter Verwendung eines Doppeltiegels eine Vorform aus Kern und ersten Mantel hergestellt. Anschließend wurde diese Vorform mittels des Rod-in-Tube-Verfahrens mit dem zweiten Mantel versehen. Anschließend wurde die erhaltene Vorform zu einer 30 Glasfaser mit einem Durchmesser von 125 µm ausgezogen. Anschließend wurde die Faser mit einer acrylischen Polymerbeschichtung für einen mechanischen Schutz ummantelt.

- 24 -

Tab II 2

	Kern	1. Mantel	2. Mantel
Bi ₂ O ₃ [Mol-%]	42,6	41,0	42,0
B ₂ O ₃ [Mol-%]	28,5	26,5	26,5
SiO ₂ [Mol-%]	14,3	18,3	17,1
GeO ₂ [Mol-%]	3,6	3,6	3,6
Al ₂ O ₃ [Mol-%]	10,6	10,6	10,6
Er ₂ O ₃ [Mol-%]	0,4	-	-
CoO [Mol-%]	-	-	0,2
n ₁₃₀₀ ¹⁾	1,982	1,964	1,978

Ansprüche

1. Bismutoxid-haltiges Glas, welches die folgende Zusammensetzung (in Mol-%) aufweist:

Bi ₂ O ₃	≥ 15
GeO ₂	≥ 0,01
weitere Oxide	0 – 74,99
Seltene Erden-Verbindung	0 – 15 (auf Oxidbasis)

2. Glas nach Anspruch 1, wobei das Glas mindestens 3 Mol-% GeO₂ enthält.
3. Glas nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Glas mindestens eine Seltene Erden-Verbindung in einem Anteil von 0,005 bis 8 Mol-% auf Oxidbasis enthält, welche aus Oxiden von Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und/oder Lu ausgewählt ist.
4. Glas nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei mindestens Er₂O₃ als Seltene Erden-Verbindung enthalten ist.
5. Glas nach einem der vorangehenden Ansprüchen, welches die folgende Zusammensetzung (in Mol-%) umfasst:

Bi ₂ O ₃	15 – 70
GeO ₂	1 – 60
La ₂ O ₃	0 – 20
SiO ₂	0,5 – 60
B ₂ O ₃	5 – 60
Al ₂ O ₃	0,5 – 50
Ga ₂ O ₃	0 – 50
WO ₃	0 – 30
Nb ₂ O ₅	0 – 30

- 26 -

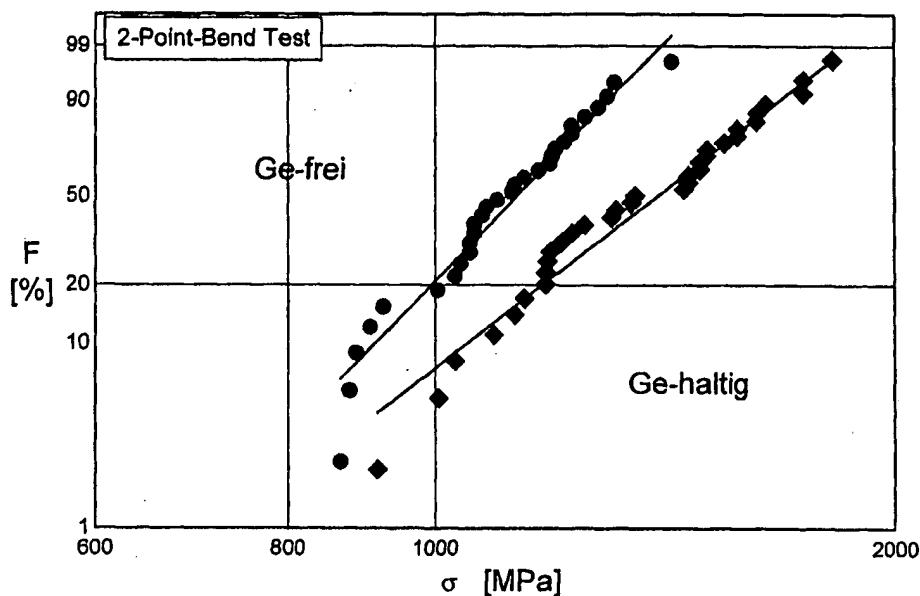
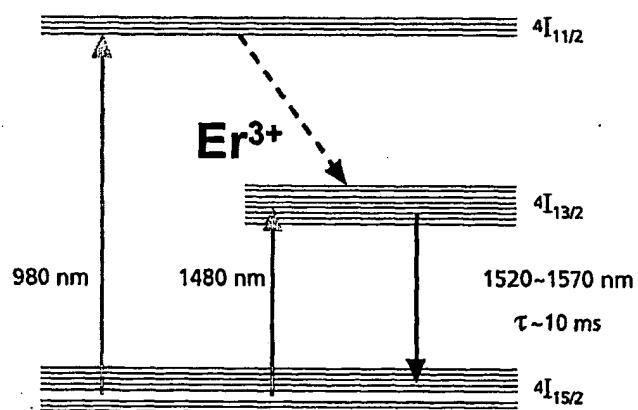
Ta ₂ O ₅	0 – 15
TiO ₂	0 – 30
ZnO	0 – 40
ZrO ₂	0 – 30
SnO ₂	0 – 30
M ^I ₂ O	0 – 40
M ^{II} O	0 – 30
F und/oder Cl	0 – 10
Bi ₂ O ₃ +GeO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	5 – 85
Seltene Erden-Verbindung	0 – 8 (auf Oxidbasis)

wobei M^I mindestens eines von Li, Na, K, Rb und/oder Cs ist und M^{II} mindestens eines von Be, Mg, Ca, Sr und/oder Ba ist.

6. Verfahren zur Herstellung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Glas unter oxidierenden Bedingungen geschmolzen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die oxidierenden Bedingungen durch Einblasen von Sauerstoff in die Glasschmelze bewirkt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei dem zu schmelzenden Gemisch eine polyvalente Verbindung, ausgewählt aus Nb₂O₅, Sb₂O₅, SnO₂, Cr₂O₃, As₂O₃, V₂O₅ und Gemischen dieser Oxide, zugesetzt wird.
9. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 5 optisch aktives Glas für optische Verstärker.
10. Verwendung eines Glases nach Anspruch 9, wobei der optische Verstärker ein faserförmiger Verstärker ist.
11. Verwendung nach Anspruch 10 wobei der optische Verstärker ein planarer Verstärker ist.

- 27 -

12. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als optisch aktives Glas für einen Laser.
13. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als nichtlinear-optisches Glas.
14. Glasfaser, umfassend einen Kern und mindestens einen den Kern umschließenden Mantel, wobei das Glas des Kerns und/oder das Glas des Mantels ein Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 5 umfasst.
15. Glasfaser nach Anspruch 14, umfassend ein optisch aktives Kernglas nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und/oder mindestens ein Mantelglas nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
16. Glasfaser nach Anspruch 15, ferner umfassend mindestens einen weiteren Mantel, welcher einen Kunststoff umfasst.

Figur n**Fig. 1****Fig. 2**

2 / 6

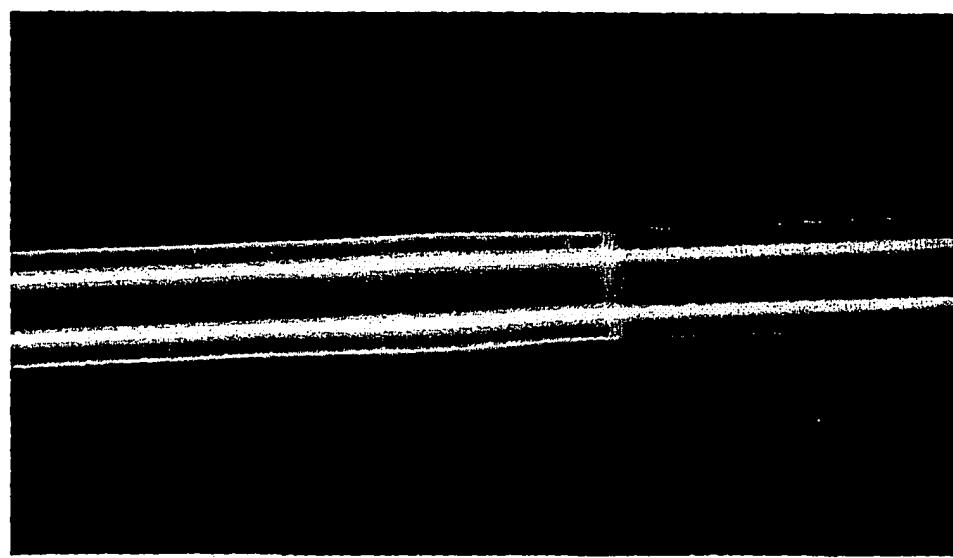
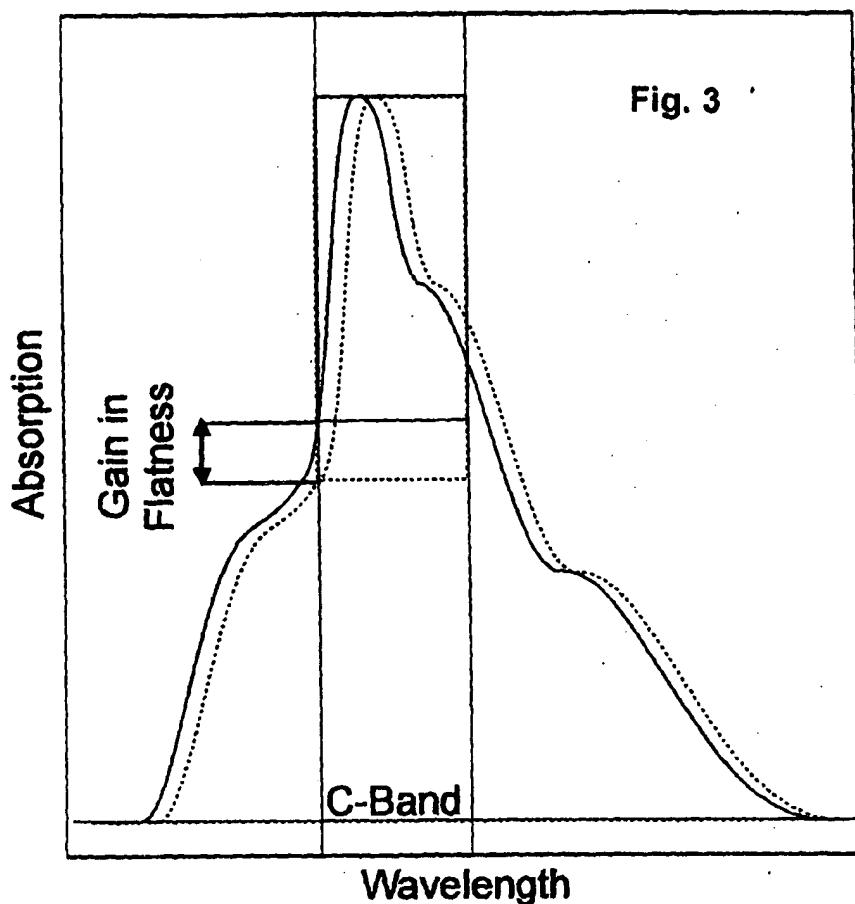


Fig. 4

3 / 5

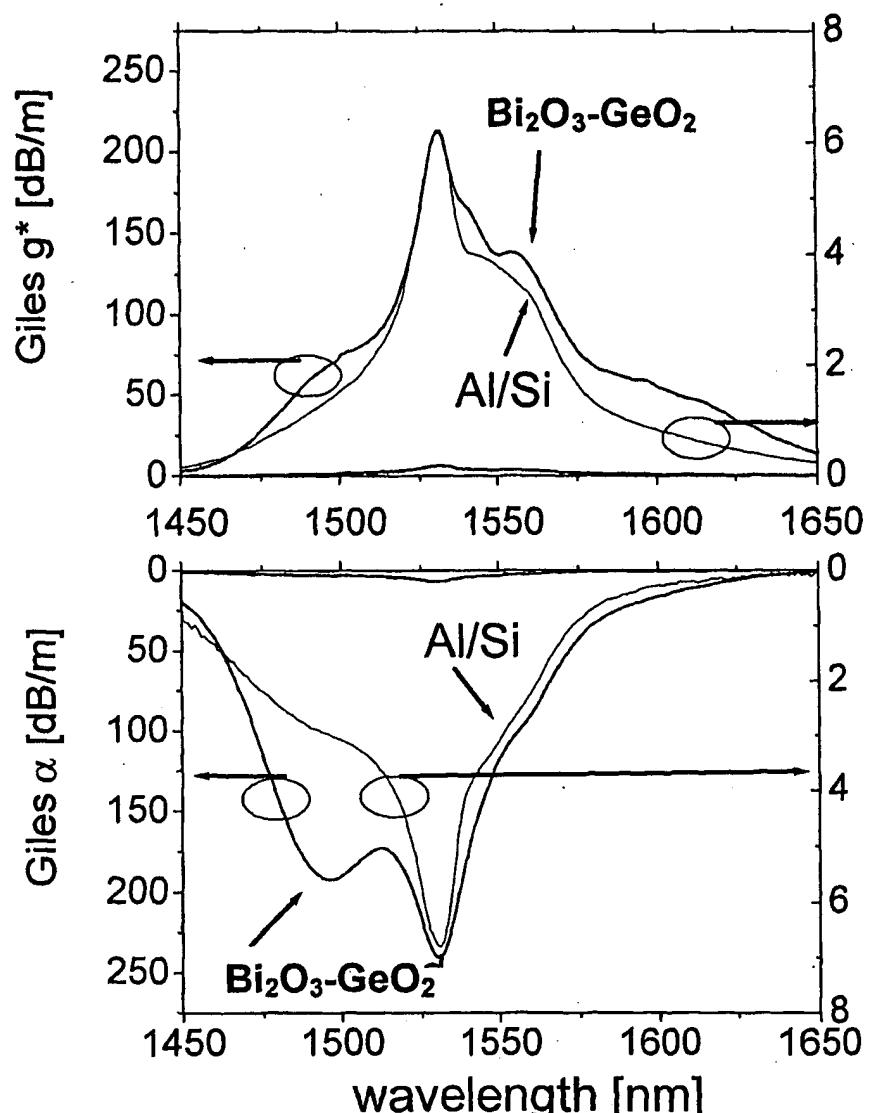
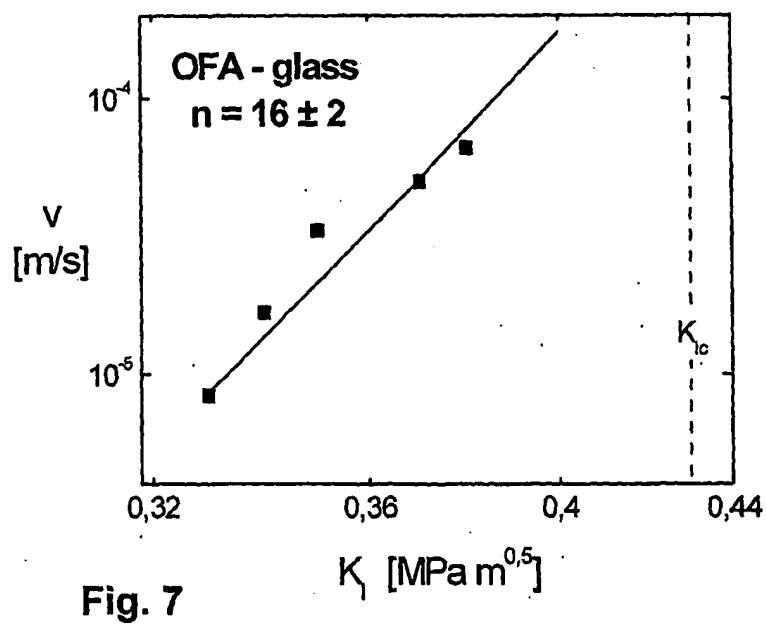
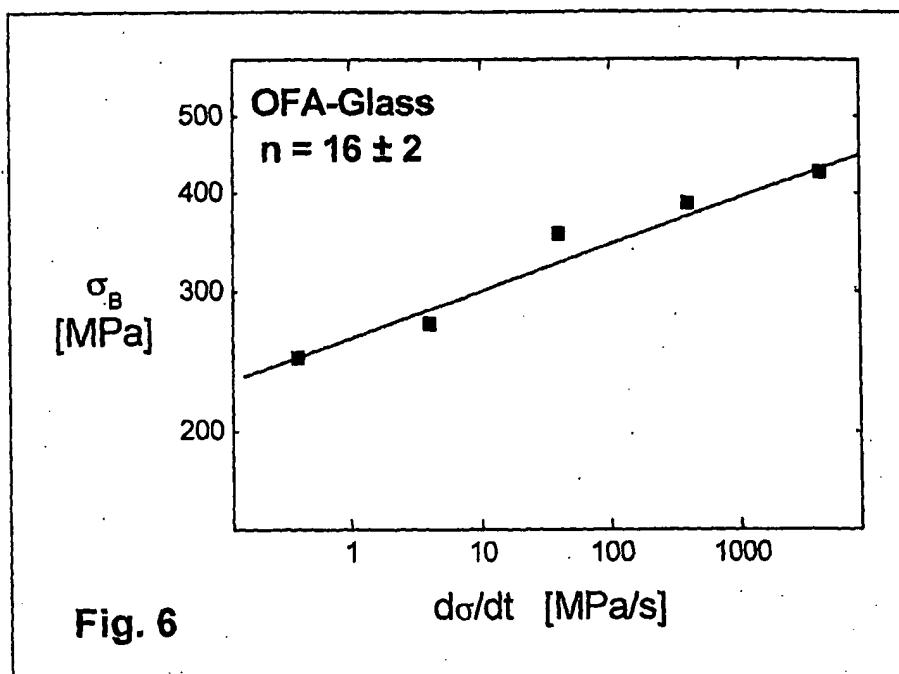


Fig. 5

4 / 5



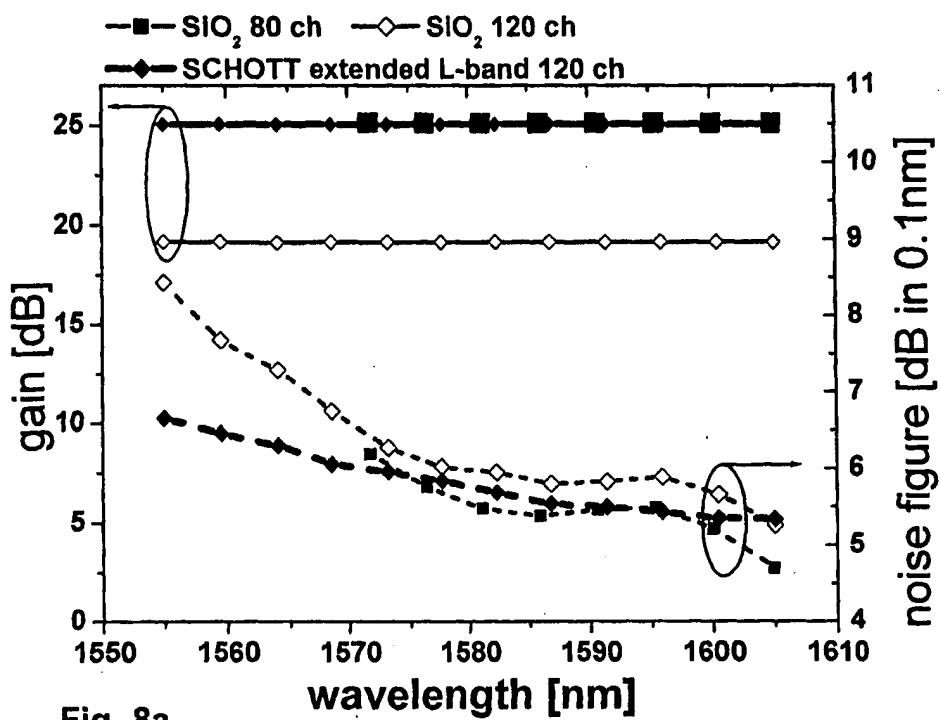


Fig. 8a

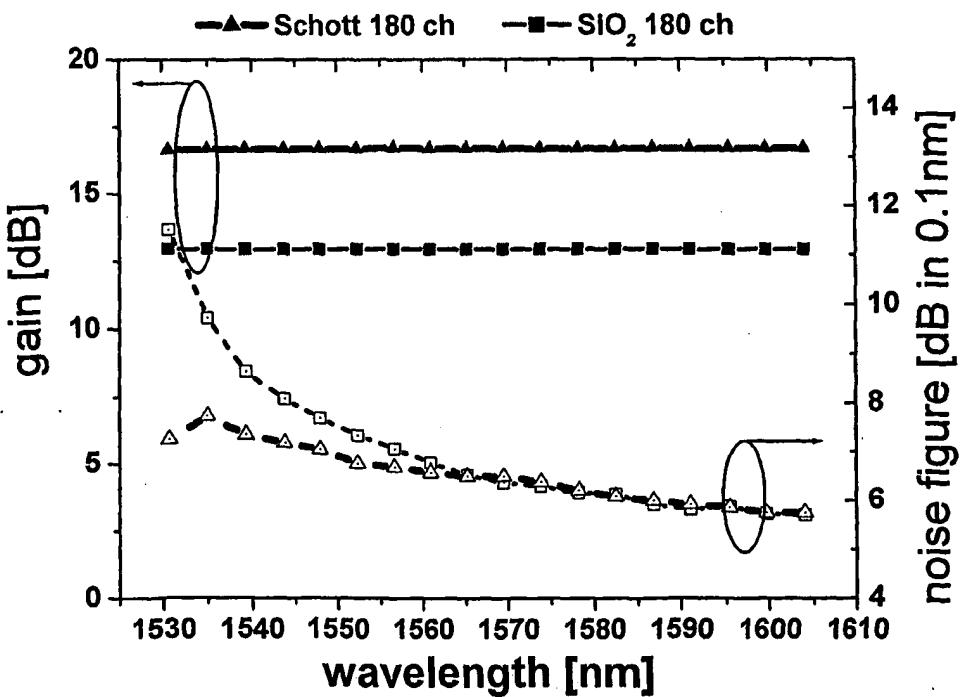


Fig. 8b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/10059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C3/253 C03C3/068

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 55041 A (ITO SETSURO ; SUGIMOTO NAOKI (JP); ASAHI GLASS CO LTD (JP)) 2 August 2001 (2001-08-02) abstract example 7; table 1 -& EP 1 254 869 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) 6 November 2002 (2002-11-06) paragraph '0028! paragraph '0032! paragraph '0035! example 7; table 1 ---	1,3-6, 8-10,14, 15
X	EP 0 487 863 A (CORNING INC) 3 June 1992 (1992-06-03) abstract examples 1-4; table I ---	1,2,6, 9-11, 13-15
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 January 2003

Date of mailing of the international search report

31/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Picard, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/10059

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 947 089 A (RAPP JAMES E) 30 March 1976 (1976-03-30) abstract column 1, line 37 - line 40 table I ----- US 3 723 141 A (DUMBAUGH W) 27 March 1973 (1973-03-27) abstract column 3, paragraph 24 - paragraph 30 example 10; table II -----	1,2,6,9
X		1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Innovation on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10059

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0155041	A	02-08-2001	JP	2001213636 A	07-08-2001	
			EP	1254869 A1	06-11-2002	
			WO	0155041 A1	02-08-2001	
EP 0487863	A	03-06-1992	US	5093288 A	03-03-1992	
			AU	8803991 A	04-06-1992	
			CA	2054872 A1	29-05-1992	
			EP	0487863 A2	03-06-1992	
			JP	5201745 A	10-08-1993	
			US	5283211 A	01-02-1994	
			US	5283212 A	01-02-1994	
US 3947089	A	30-03-1976		NONE		
US 3723141	A	27-03-1973		NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/10059

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C03C3/253 C03C3/068

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	WO 01 55041 A (ITO SETSURO ; SUGIMOTO NAOKI (JP); ASAHI GLASS CO LTD (JP)) 2. August 2001 (2001-08-02) Zusammenfassung Beispiel 7; Tabelle 1 -& EP 1 254 869 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) 6. November 2002 (2002-11-06) Absatz '0028! Absatz '0032! Absatz '0035! Beispiel 7; Tabelle 1 ---	1,3-6, 8-10,14, 15
X	EP 0 487 863 A (CORNING INC) 3. Juni 1992 (1992-06-03) Zusammenfassung Beispiele 1-4; Tabelle I ---	1,2,6, 9-11, 13-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
 & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
24. Januar 2003	31/01/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Picard, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen
PCT/EP 02/10059

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bel. Anspruch Nr.
X	US 3 947 089 A (RAPP JAMES E) 30. März 1976 (1976-03-30) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 37 - Zeile 40 Tabelle I ----	1,2,6,9
X	US 3 723 141 A (DUMBAUGH W) 27. März 1973 (1973-03-27) Zusammenfassung Spalte 3, Absatz 24 - Absatz 30 Beispiel 10; Tabelle II ----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 02/10059

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0155041	A 02-08-2001	JP 2001213636 A		07-08-2001
		EP 1254869 A1		06-11-2002
		WO 0155041 A1		02-08-2001
EP 0487863	A 03-06-1992	US 5093288 A		03-03-1992
		AU 8803991 A		04-06-1992
		CA 2054872 A1		29-05-1992
		EP 0487863 A2		03-06-1992
		JP 5201745 A		10-08-1993
		US 5283211 A		01-02-1994
		US 5283212 A		01-02-1994
US 3947089	A 30-03-1976	KEINE		
US 3723141	A 27-03-1973	KEINE		